

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 582 166 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93111916.8

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **D21H 17/08, D21H 17/07,  
D21H 17/53, D21H 21/18,  
D21H 21/20**

(22) Anmeldetag: 26.07.93

(30) Priorität: 07.08.92 DE 4226110  
14.06.93 DE 4319571

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.02.94 Patentblatt 94/06

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG

D-51368 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: Reiners, Jürgen, Dr.  
Carl-Rumpff-Strasse 57  
D-51373 Leverkusen(DE)  
Erfinder: Laas, Hans-Josef, Dr.  
Merheimer Strasse 249  
D-50733 Köln(DE)  
Erfinder: König, Joachim, Dr.  
Auf dem Broich 25  
D-51519 Odenthal(DE)  
Erfinder: Relff, Helmut, Dr.  
Paul-Klee-Strasse 68I  
D-51375 Leverkusen(DE)  
Erfinder: Probst, Joachim, Dr.  
Humperdinckstrasse 42  
D-51375 Leverkusen(DE)  
Erfinder: Bömer, Bruno, Dr.  
Max-Planck-Strasse 53  
D-51467 Bergisch Gladbach(DE)  
Erfinder: Halpaap, Reinhard, Dr.  
In der Hildscheid 6  
D-51519 Odenthal(DE)  
Erfinder: Puchner, Fritz, Dr.  
Brückenstrasse 46  
D-50996 Köln(DE)  
Erfinder: Träubel, Harro, Dr.  
Dresdener Strasse 14  
D-51373 Leverkusen(DE)

(54) Chlorfreie multifunktionelle Harze für die Papilveredlung.

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von trockenfest und naßfest ausgerüstetem und/oder geleimtem cellulosehaltigem Material, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material mit einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (I), das tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen, gegebenenfalls Polyether-Einheiten und gegebenenfalls hydrophobe Gruppen enthält, behandelt wird.

EP 0 582 166 A1

Polyamin-Epichlorhydrin-Harze und Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harze mit einem verminderten organischen Chlorgehalt sind technisch verfügbar, wobei die anwendungstechnischen Produkteigenschaften, insbesondere die Wirksamkeit der Produkte nahezu vollständig erhalten bleibt. Solche Harze werden seit langem zur Verbesserung der Trocken- und Naßfestigkeit von Papier eingesetzt. Kationische Polykondensate mit hydrophoben Resten z.B. auf Basis fettsäuremodifizierter Polyamine sind auch als Leimungsmittel für Papier geeignet. Der organische Chlorgehalt setzt sich zusammen aus einem bestimmten Anteil an Chlorhydrinfunktionen, die in dem Harz gebunden vorliegen, und einem Chloranteil, der aus niedermolekularen Nebenkomponenten Chlorpropanol und Dichlorpropanol stammt.

Bei der Anwendung als Naßfestmittel wird eine wäßrige Lösung des Polykondensats zu einer Zellstoffsuspension gegeben, aus der durch Entwässerung das Papierblatt gebildet wird. Bei unvollständiger Adsorption der Harze an die Cellulose gelangt im Fall eines halogenhaltigen Naßfestmittels ein bestimmter Anteil an organischen Halogenverbindungen in das Abwasser der Papierfabrikation, der dort als sog. AOX-Wert (AOX = adsorbierbares organisches Halogen) erfaßt werden kann (DIN 38 409 H14). Aus Gründen des Umweltschutzes sollte ein AOX-Eintrag in das Abwasser der Papierfabriken vermieden oder doch so gering wie möglich gehalten werden.

Obwohl der Anteil der Nebenkomponente in vielen Produkten bereits weit unter 0,1 % liegt, ist es erwünscht, chlorfreie Produkte einzusetzen.

Halogenfreie Papiere sind auf Basis der oben genannten Hilfsmittel nicht zu verwirklichen. Der Begriff "halogenfrei" ist hier im strengen Sinne nur für solche Produkte zu gebrauchen, die tatsächlich kein Halogen enthalten.

Weiterhin sind aus dem Stand der Technik bereits Methoden zur chlorfreien Naßfestausrüstung bekannt, wobei Isocyanate als Rohstoffe eingesetzt werden. Dabei sind folgende Vorgehensweisen möglich: 1. das Behandeln von Papier mit verkappten Polyisocyanaten, 2. Einsatz reaktiver Gemische, die sich im Substrat zum Polyurethan umsetzen, 3. das Behandeln von Papier mit freien Polyisocyanaten in organischen Lösungsmitteln.

Die bekannten Naßfestmittel sind jedoch nicht in allen Anforderungen zufriedenstellend.

Die DE-A 3 102 038 beschreibt basische Polyurethane, die über Oximgruppen blockierte Isocyanate enthalten, die bei der Reaktion mit der Cellulose abgespalten werden. Nachteil bei dieser Methode ist, daß organische Reste, die nicht substantiv gegenüber Cellulose sind, in das Kreislaufwasser der Papiermaschine gelangen können.

In der FR-A 2 360 714 wird zur Beschichtung von Papier ein Zwei-Komponenten-System vorgeschlagen, bestehend aus einem polyfunktionellen Isocyanat und einer gegenüber Isocyanaten reaktiven, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung. Das fertige Papier enthält am Ende 0,5 bis 35 Gew.-% ausreagiertes Polyurethan.

Die EP-A 0 017 598 beschreibt wäßrige Dispersionen von Polyurethanen, deren Isocyanatgruppen blockiert sind. Die Isocyanatgruppen müssen nach dem Auftrag auf das Substrat durch Zusatz eines Metallkatalysators oder eines Salzes eines tertiären Amins demaskiert werden. Die dabei freigesetzten Isocyanat-Gruppen reagieren bei der Wärmebehandlung mit der Cellulose.

In der US-PS 3 702 781 sind Polyurethane mit reaktiven NCO-Gruppen beschrieben, die in organischen Lösungsmitteln auf Papier appliziert werden.

Bei dem Verfahren gemäß DE-A 3 102 038 muß die Isocyanatgruppe in situ durch Deblockierung von Schutzgruppen erzeugt werden. Nachteilig ist dabei, daß die Schutzgruppen nicht faseraffin sind und deshalb in den Wasserkreislauf der Papiermaschine eingetragen werden können. Außerdem sind zur Deblockierung höhere Temperaturen (>130°C) erforderlich als solche, die das Papier während des Durchlaufs durch die Trockenpartie der Papiermaschine erreicht. Die Kontaktzeiten in der Trockenpartie (<60 Sekunden) reichen in der Regel nicht aus, um eine quantitative Deblockierung zu erzielen. Im Falle der US-PS 3 702 781, in der freie Isocyanate eingesetzt werden, ist man wegen der hohen Viskosität auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln angewiesen, die vom Papier-Hersteller entsorgt werden müssen und die daher möglichst vermieden werden sollten.

In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitungen, die freie NCO-Gruppen enthalten und als Zusatzmittel für wäßrige Klebstoffe geeignet sind, sind aus der EP-A 0 206 059 bekannt. Aus der DE-A 2 557 409 sind Harzsäureisocyanate bekannt, die sich in Gegenwart nichtionischer und anionischer Emulgatoren in Wasser dispergieren lassen.

Die in der DE-A 2 839 310 vorgeschlagenen Dispersionen oder Emulsionen von Carbamoylsulfonaten aus Isocyanaten und Alkali- und Ammoniumbisulfiten können als Leimungsmittel eingesetzt werden. Aus der US-PS 4 505 778 sind Masse- und Oberflächenleimungsmittel bekannt, die aus Mischungen von aromatischen Polyisocyanaten bestehen, die 1-10 Gew.-% eines Isocyanat-Präpolymer enthalten, das z.B. durch Umsetzung von aromatischen Polyisocyanaten mit monofunktionellen Polyethern erhalten wird.

Außerdem sind verschiedene Polyurethan- oder Polyharnstoff-Dispersionen bekannt, die als Leimungsmittel eingesetzt werden können. Diese meist anionischen Produkte (vgl. DE-OS-2 457 972) weisen jedoch keine reaktiven Gruppen in Form von Isocyanatgruppen auf. Beispiele für solche Produkte finden sich in folgenden Dokumenten: FR-A 1 496 584, US-PS 3 989 659, DE-A 2 537 653, EP-A 0 037 379, DE-A 3 438 563 und EP-A 0 207 414.

Auch Latices auf Basis von Diurethanen wurden als Leimungsmittel vorgeschlagen (vgl. EP-A 0 232 196).

Diese Produkte sind jedoch nicht in allen Anforderungen zufriedenstellend. Insbesondere sind die Stabilität oder Dispergierbarkeit in Wasser oft schlecht oder es sind kationische Zusätze erforderlich, um die Eigenretention des Harzes zu verbessern. In der EP-A 0 074 544 sind Dispersionen beschrieben, die eine disperse Phase aus 1. verstärktem Harzleim und 2. hydrophobem Ketendimer oder hydrophoben Isocyanaten mit mindestens 12 C-Atomen enthalten, wobei zur Verbesserung der Eigenschaften ein kationisches Dispergiermittel (unter anderem ein Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harz) eingesetzt wird.

Darüber hinaus wäre es für den Anwender vorteilhaft, ein Hilfsmittel zu haben, das dem Papier Naß- und Trockenfestigkeit und gleichzeitig auch Teilhydrophobie verleiht, d.h. als Masse- oder Oberflächenleimungsmittel geeignet ist.

Es bestand daher die Aufgabe, ein neues Verfahren zur Naß- und Trockenfestausrüstung und/oder Leimung von cellulosehaltigem Material mittels eines chlorfreien Produktes auf Basis unblockierter Polyisocyanate, das sich ohne Zusatz von Emulgatoren in Wasser emulgieren läßt und bei Einsatz in Masse und Oberfläche in einem breiten pH-Bereich die Naßfestwirkung der Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harze erreicht, bereitzustellen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische, die tertiäre Aminogruppen, welche auch in Form ihrer Salze, d.h. in protonierter oder quaternierter Form vorliegen können, und die gegebenenfalls hydrophobe Gruppen und gegebenenfalls Polyether-Einheiten enthalten, hervorragend als Trocken- und Naßfestmittel für cellulosehaltiges Material und darüber hinaus auch als Leimungsmittel d.h. zur Teilhydrophobierung von cellulosehaltigem Material eignen, wobei der Einsatz vor der Blattbildung (Masse-Einsatz), d.h. als Zusatz zur Faserstoff-Suspension, sowie in der Oberfläche, d.h. als Aufgabe auf ein bereits gebildetes Papierblatt, erfolgen kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von trockenfest und naßfest ausgerüstetem und/oder geleimtem cellulosehaltigem Material, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material mit einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (I), das tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen, enthält, behandelt wird.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische (I) enthalten gegebenenfalls Polyether-Einheiten und/oder hydrophobe Gruppen und/oder nicht modifizierte Polyisocyanate.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das cellulosehaltige Material mit einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (I), das tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen, gegebenenfalls Polyether-Einheiten und/oder gegebenenfalls hydrophobe Gruppen enthält, behandelt.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das cellulosehaltige Material mit einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (I), das tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen und Polyether-Einheiten enthält, behandelt.

Im Sinne der Erfindung geeignete wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) sind:

**(Ia) Polyisocyanatgemische aus**

- 1) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polyisocyanaten und
- 2) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),

**(Ib) Polyisocyanatgemische aus**

- 1) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polyisocyanaten,
- 2) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),
- 3) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen und Polyethergruppen enthaltenden Polyisocyanaten,
- und
- 4) Polyethergruppen enthaltenden Polyisocyanaten,

**(Ic) Polyisocyanatgemische aus**

- 1) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polyisocyanaten,
- 2) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),
- 5) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen und hydrophobe Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten,
- und
- 6) hydrophobe Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten,

**(Id) Polyisocyanatgemische aus**

1) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polyisocyanaten,

2) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),

3) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen und Polyethergruppen enthaltenden Polyisocyanaten,

4) Polyethergruppen enthaltenden Polyisocyanaten,

5) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen und hydrophobe Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten,

6) hydrophobe Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten,

7) tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen, hydrophobe Gruppen und Polyethergruppen enthaltenden Polyisocyanaten,

8) Polyethergruppen und hydrophobe Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten,

oder Gemische der Polyisocyanatgemische (Ia) bis (Id).

Die Polyisocyanatgemische (Ia) und (Id) sind besonders bevorzugt zur Leimung sowie Naß- und insbesondere zur Naß- und Trockenfestausrüstung von cellulosehaltigem Material geeignet. Die Polyisocyanatgemische (Ic) sind insbesondere zur Leimung von cellulosehaltigem Material geeignet.

Unter nicht modifizierten Polyisocyanaten E) sind im Sinne dieser Erfindung Polyisocyanate zu verstehen, die ausschließlich Isocyanatgruppen enthalten.

Bevorzugt werden zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) mit

α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10 bis 700 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch,

β) einer mittleren NCO-Funktionalität von  $\geq 1,0$ ,

γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei

die Polyethylenoxidkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 3 500, bevorzugt 100 bis 1 000, besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,

δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 50 bis 5000 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch

und

ε) einem Gehalt an hydrophoben Resten von 0-250 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch

eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) mit α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10 bis 300 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch,

β) einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,0 bis 5,

γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei

die Polyethylenoxidkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 3 500, bevorzugt 100 bis 1 000, besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,

δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 50 bis 3500 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch

und

ε) einen Gehalt an hydrophoben Resten von 0-100 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch,

für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische mit

α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 47 bis 595 Milliäquivalenten, vorzugsweise 238 bis 476 Milliäquivalenten, bezogen auf 100 g Gemisch,

β) einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 4,2, vorzugsweise 2,0 bis 4,2,

γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 7 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei

die Polyethylenoxidkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 3 500, bevorzugt 100 bis 1 000, besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,

und

δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 1 bis 500 Milliäquivalenten vorzugsweise 5 bis 300 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch

eingesetzt.

Die angegebenen Werte der NCO-Funktionalität der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden wasserdispergierbaren Polyisocyanate beziehen sich auf den Wert, der sich aus Art und Funktionalität der Ausgangskomponenten nach der Formel

$$f = \frac{\Sigma \text{valNCO} - \Sigma \text{valOH}}{\Sigma \text{mol}(\text{NCO} + \text{OH}) - \Sigma \text{valOH}}$$

5

errechnen läßt.  
Der Gehalt an Isocyanatgruppen ist jeweils berechnet als NCO mit einem Molekulargewicht von 42

10 g/mol.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) sind erhältlich durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von  
II) (cyclo)aliphatischen, gegebenenfalls Ether-, Ester- oder Amidgruppen enthaltenden Aminen, die mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten und die mindestens eine tertiäre Aminogruppe und/oder Ammoniumgruppe enthalten, oder deren Gemischen

15

mit

III) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),

und gegebenenfalls mit

20

IV) C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffen G), die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt sind und mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten und gegebenenfalls mit

V) gegebenenfalls Estergruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F),

wobei das Äquivalentverhältnis von eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente III) zu der Summe der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponenten II), IV) und V) mindestens 0,1:1 bis ca. 1000:1, vorzugsweise 4:1 bis ca. 1 000:1, beträgt.

25

Die zur Durchführung einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) sind erhältlich durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von

30

II) (cyclo)aliphatischen, gegebenenfalls Ether-, Ester- oder Amidgruppen enthaltenden Aminen, die mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten und die mindestens eine tertiäre Aminogruppe und/oder Ammoniumgruppe enthalten, oder deren Gemischen

mit

III) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),

und mit

35

V) gegebenenfalls Estergruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F), wobei das Äquivalentverhältnis von eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente III) zu der Summe der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponenten II) und V) mindestens 2:1, vorzugsweise 4:1 bis ca. 1000:1, beträgt.

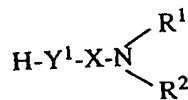
40

Vorzugsweise sind die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten wasserdispergierbaren Polyisocyanate (I) erhältlich durch Umsetzung von

II)

A) Aminen, die eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten, der Formel  
A1)

45



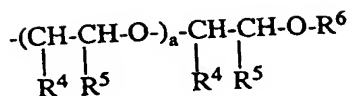
50

in welcher  
Y<sup>1</sup> für -O-, -NH- oder -NR<sup>3</sup>- steht, wobei R<sup>3</sup> für Methyl oder Ethyl steht,

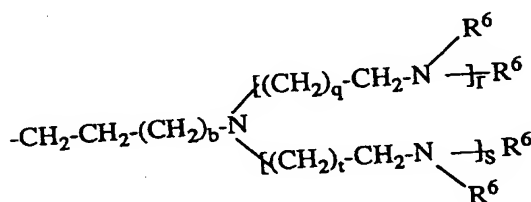
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

a) unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen,  
b) für einen Rest der Formel

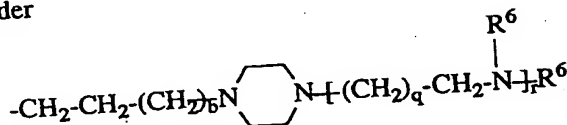
55



stehen  
wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen, mit der  
Bedingung, daß immer einer der Reste für Wasserstoff steht,  
R<sup>6</sup> für Methyl oder Ethyl steht und  
a Werte von 0 bis 10 annimmt oder  
c) für einen durch eine oder mehrere tertiäre Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen  
substituierten C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest der Formeln

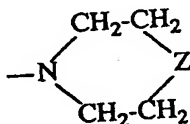


oder

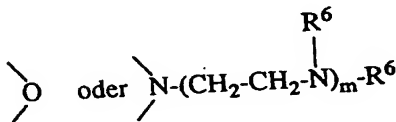


wobei  
b Werte von 0 bis 2 annimmt,  
q und t unabhängig voneinander Werte von 1 oder 2 annehmen,  
r und s unabhängig voneinander Werte von 0 bis 3 annehmen und  
R<sup>6</sup> die obengenannte Bedeutung hat,

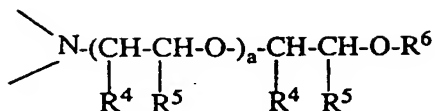
stehen, oder  
d) gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring der  
Formel



bilden, wobei  
Z für



oder

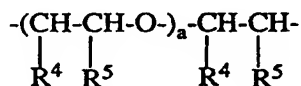


steht,

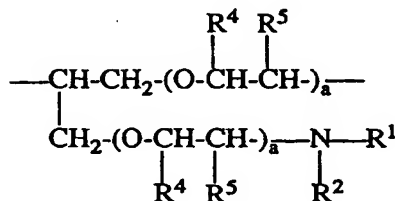
wobei m Werte von 0 bis 2 annimmt und

a, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die obengenannte Bedeutung haben,

X für C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub> bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylen, einen Rest der Formel



wobei R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und a die obengenannte Bedeutung haben,  
oder einen Rest der Formel

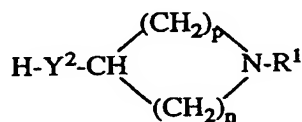


in welcher,

a, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die obengenannte Bedeutung haben,

oder

A 2) der Formel



worin

Y<sup>2</sup>

für -O-, -NH- oder NR<sup>3</sup>- steht, wobei R<sup>3</sup> die obengenannte Bedeutung hat,

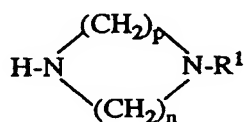
n und p

unabhängig voneinander Werte von 1 oder 2 annehmen

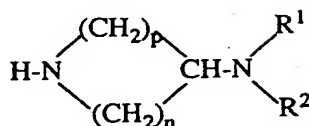
und R<sup>1</sup> die obengenannte Bedeutung hat

oder

A 3) der Formel



wobei  $n$ ,  $p$  und  $R^1$  die obengenannte Bedeutung haben  
oder  
A 4) der Formel



in, p,  $R^1$  und  $R^2$  die obengenannte Bedeutung haben,

oder

B) Aminen, die mehr als eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe und gegebenenfalls Ether-, und/oder Ester- und/oder Amidgruppen enthalten und ein Molgewicht unter 10 000 g/mol aufweisen

oder

C) den durch Umsetzung von A) oder B) durch Protonierung und/oder Quaternierung erhaltenen überlappenden reaktiven Verbindungen

order

beliebigen Gemischen aus A) bis C)  
mit

III) einem Gemisch aus einem oder mehreren nicht modifizierten Polisocyanaten E) mit

- einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 8,0, vorzugsweise 2,0 bis 6,0, besonders bevorzugt 2,1 bis 4,4 und insbesondere von 2,3 bis 4,3, und
- einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 19 bis 24 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch III),

gegebenenfalls mit

IV) C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffen G) die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt sind und mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe aufweisen, und gegebenenfalls mit

V) ein- oder mehrwertigen, im statistischen Mittel 5,0 bis 70 Ethylenoxideinheiten aufweisenden, gegebenenfalls Estergruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F),

in beliebiger Reihenfolge.

Wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) mit

Wasserdispersierbare Polyisocyanatgemische (I) mit  
a) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10 bis 700, vorzugsweise 10 bis 300 Milliäquivalenten pro 100  
g Gemisch,

g Gemisch,  
 β) einer mittleren NCO-Funktionalität von  $\geq 1,0$ , vorzugsweise 1,0 bis 5,

γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei

auf das Gemisch, wobei die Polyethylenoxiddkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 3 500, bevorzugt 100 bis 1000, besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,

1000, besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,  
 d) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 50 bis 5000, vorzugsweise 50 bis 3500 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch

und

und  
 €) einem Gehalt an hydrophoben Resten von 1 bis 250 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch  
 sind neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische mit

Wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische mit  
a) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch,

β) einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 4,2, vorzugsweise 2,0 bis 4,2,

γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von >10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei

γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von >10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyethylenoxiddkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 3 500, bevorzugt 100 bis 1000, besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,

und



8) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 1 bis 500, vorzugsweise 5 bis 300 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch  
sind neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

5 Gegenstand der Erfindung sind auch die entsprechenden durch Protonierung und/oder Quaternierung der obengenannten erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemische, die tertiäre Aminogruppen enthalten, erhältlichen wasserdispergierbaren Polyisocyanate, wobei zur Alkylierung Alkylierungsmittel wie z.B. Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylhalogenide und -sulfonate verwendet werden.

10 Gegenstand der Erfindung sind auch die wäßrigen Dispersionen der erfindungsgemäßen Polyisocyanate und die darin gegebenenfalls enthaltenen, Harnstoffgruppen enthaltenden Hydrolyseprodukte der erfindungsgemäßen wasserdispergierbaren, tertiäre Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen enthaltenden Polyisocyanate (I).

Der Begriff "wasserdispergierbar" im Zusammenhang mit den Polyisocyanatgemischen (I) bedeutet, daß es sich um Gemische handelt, die in einer Konzentration von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-% in Wasser feinteilige Dispersionen mit Partikelgrößen (Ultrazentrifuge) vom < 500 nm ergeben.

15 Unter "hydrophoben Gruppen" sind im Sinne dieser Erfindung solche Gruppen zu verstehen, die sich von C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffen G), die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ein- oder mehrfach olefinisch ungesättigt sind und mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe aufweisen, ableiten.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind auch die entsprechenden, durch Protonierung und/oder Quaternierung der erfindungsgemäß einzusetzenden wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) erhältlichen Ammoniumgruppen aufweisenden wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische geeignet. Zur Quaternierung können Alkylierungsmittel wie z.B. Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylhalogenide und -sulfonate, verwendet werden.

Als Amine II) A) seien beispielsweise genannt:

25 N,N-Dimethylethylendiamin, N,N-Dimethylpropylendiamin, Dimethylaminohydroxyethan, Dimethylaminohydroxypropan, Diethylaminohydroxyethan, Dibutylaminohydroxyethan, Diethylaminoethoxyhydroxyethan, (2-Diethylaminoethoxy)-ethoxyhydroxyethan, N,N'-Triethyl-N'-[ω-hydroxy-tetraethoxyethyl]propylendiamin, N-Hydroxyethyl-morpholin, N-Hydroxyethyl-methylpiperazin, N-Hydroxyethylpiperidin, N-Hydroxyethylpyrrolidin, 4-Hydroxy-N-methylpiperidin, 4-Hydroxy-1-dimethylaminocyclohexan, 1,3-Bis(dimethylamino-ethoxy-ethoxy)-2-hydroxypropan, 1,3-Bis(dimethylamino-propoxy)-2-hydroxypropan sowie die Amine der folgenden  
30 Formeln:

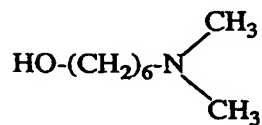
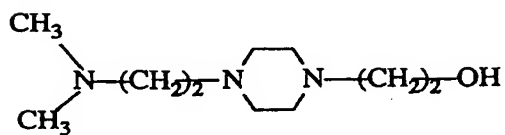
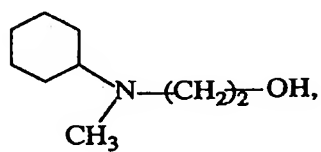
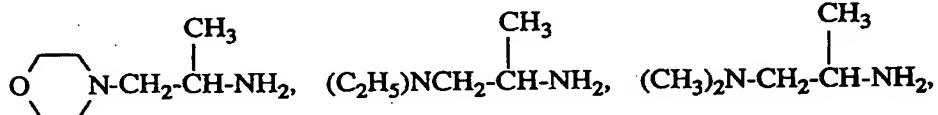
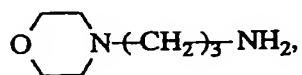
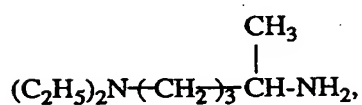
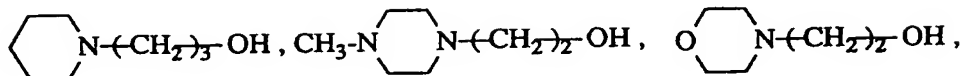
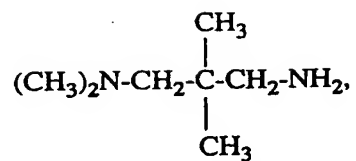
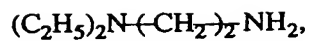
35

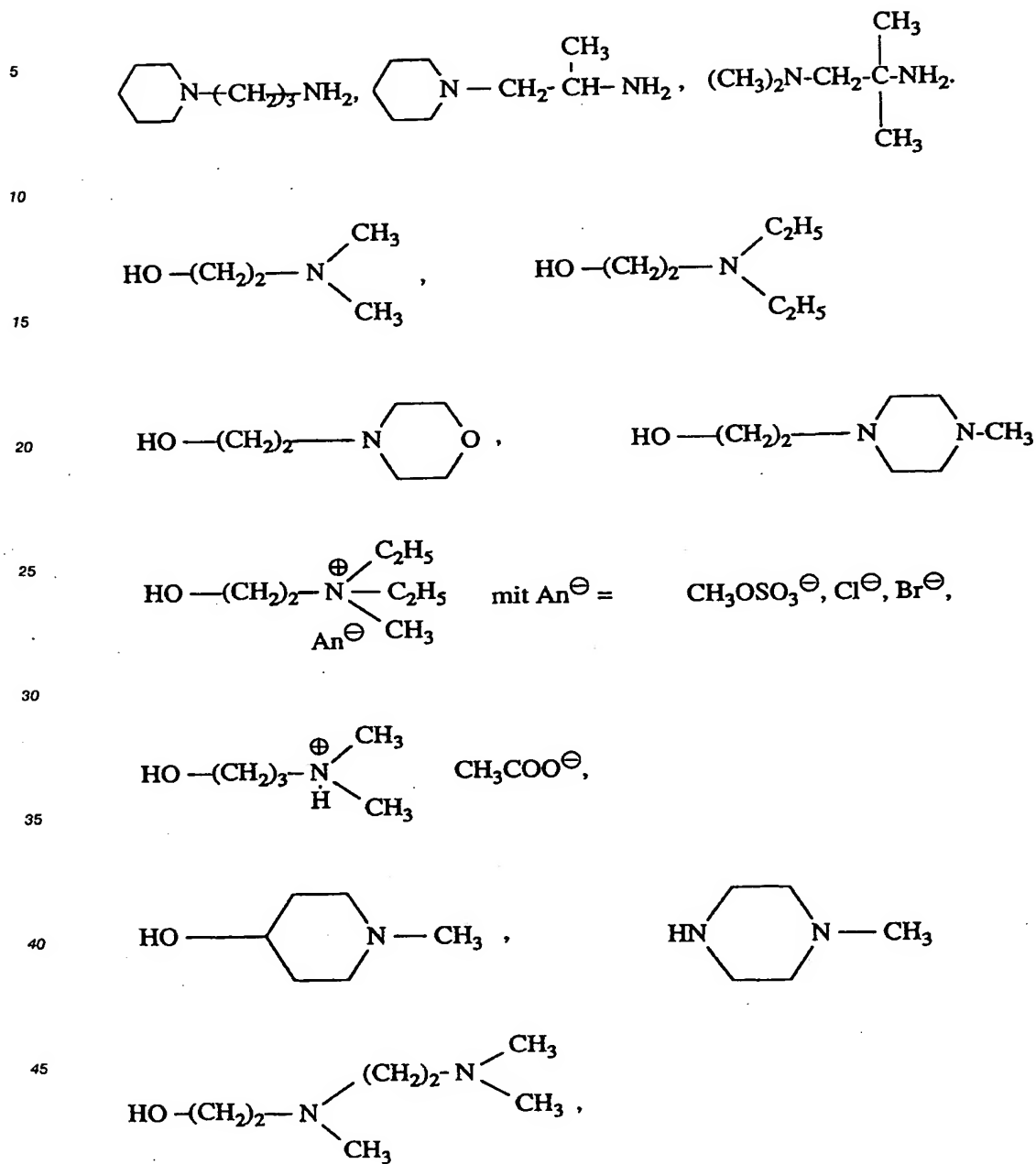
40

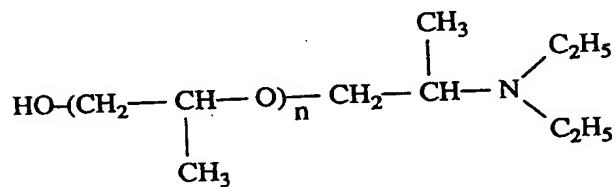
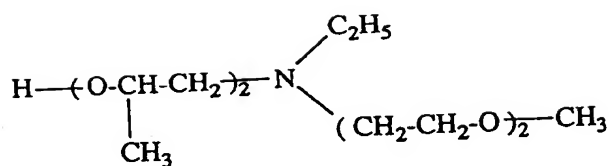
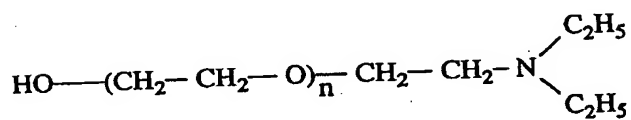
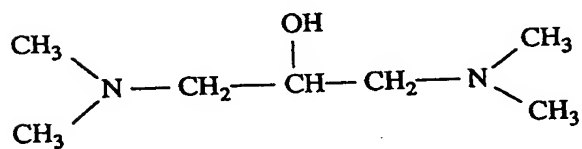
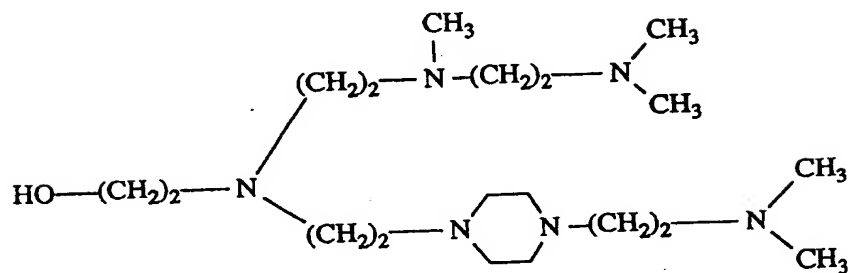
45

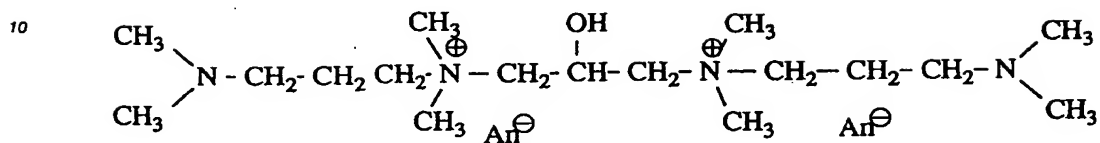
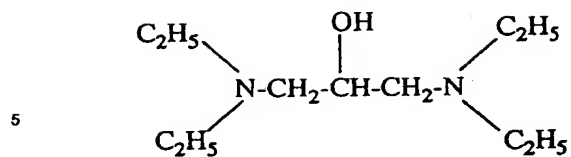
50

55



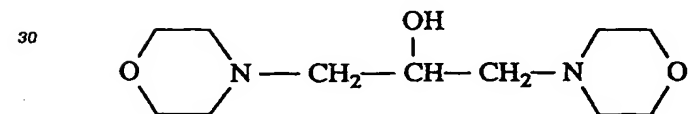
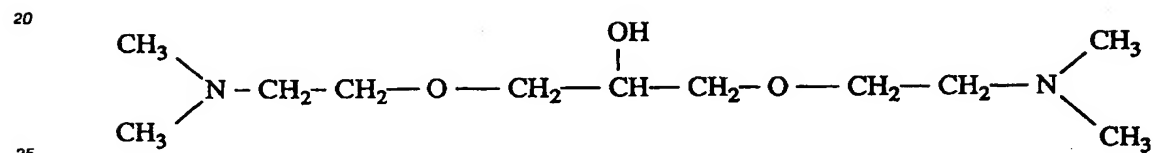


mit  $n = 1-10$ mit  $n = 1-10$ 

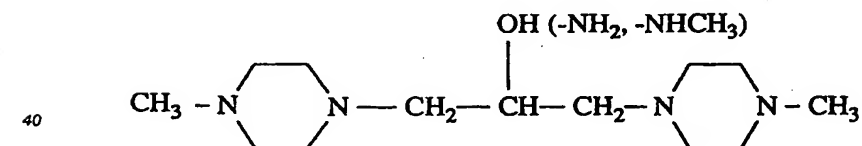


15

mit  $\text{An}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$



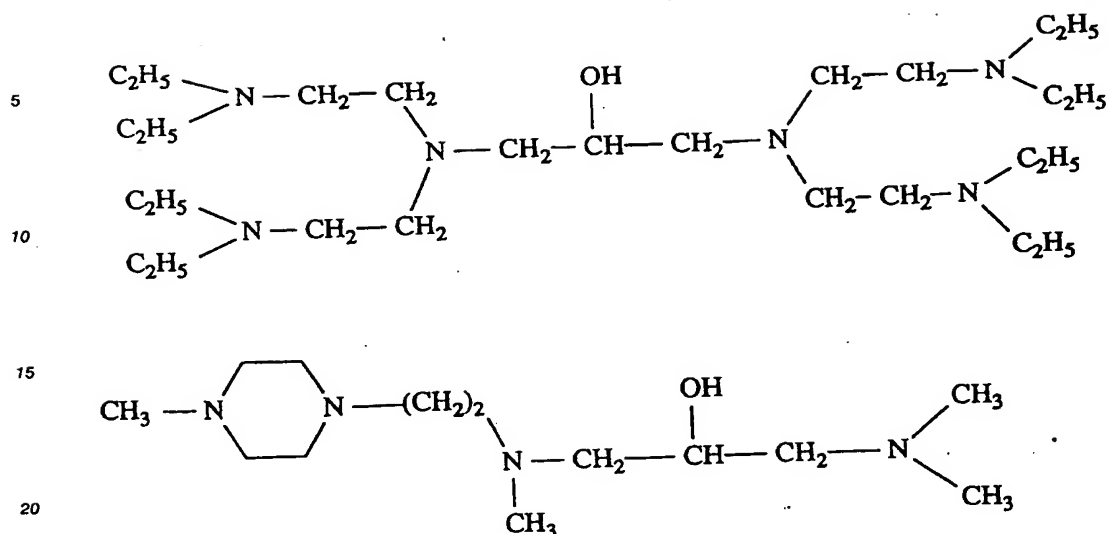
35



45

50

55



25 Als Aminoalkohole B) seien beispielsweise genannt:

Methyl-bis(2-hydroxyethyl)-amin, N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-N,N'-dimethyl-  
 ethylendiamin, N,N''-Bis(2-hydroxyethoxyethyl)-N,N',N''-trimethyl-diethylentriamin, N,N-Dimethylamino-propyl-bis[ω-hydroxy-tetraethoxyethyl]amin, Triethanolamin, Umsetzungsprodukte von Triethanolamin mit 3 bis  
 30 20 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Amin, Umsetzungsprodukte von Polyaminen wie Aminoethylpiperazin, Triethylentetramin, Bis-(2-aminoethyl)piperazin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Diethylentriamin-bispropionamid, N,N'-bis-propionylaminoethyl-N''-(2-hydroxyethyl)amin, Umsetzungspro-  
 dukte aus Tetramethylethylendiamin-Dichlorethan-Kondensaten mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

Geeignete Amine II) B) sind zum Beispiel auch die folgenden Polykondensate:

a) Hydroxyterminierte Polyester, hergestellt durch Kondensation von C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, Polyeth-  
 35 ylenoxid und/oder Polypropylenoxid oder Mischpolyethern aus Ethylen- und Propylenoxid, und Dihydroxyalkyl aminen, vorzugsweise N-Methyl-diethanolamin oder N-Methyl-diisopropanolamin, mit einer OH-Funktionalität von 2,

b) hydroxyterminierte Polyester, hergestellt durch Kondensation von C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren und den  
 unter a) aufgeführten Dihydroxyalkylaminen, mit einer OH-Funktionalität von 2,

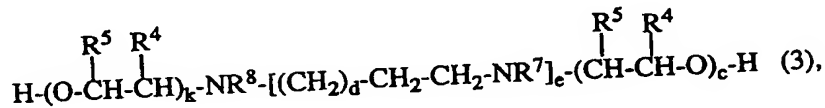
c) hydroxyterminierte oder aminoterminierte Polyesteramide aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-  
 40 Diaminoalkanen, vorzugsweise Ethylendiamin, und den unter a) aufgeführten Dihydroxyalkylaminen, mit einer OH-Funktionalität von 2,

d) hydroxyterminierte Polyester aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, Trishydroxyalkanen, vorzugsweise  
 Trimethylolpropan und deren Umsetzungsprodukten mit 1 bis 10 mol Ethylen- oder Propylenoxid, und  
 45 den unter a) aufgeführten Dihydroxyalkylaminen, mit einer Funktionalität über 2,

e) hydroxyfunktionelle Polyamine, die durch Umsetzung von Ammoniak oder von linearen oder verzweig-  
 ten (Poly)alkylenpolyaminen, wie z.B. Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Bis(3-amino-  
 propyl)-methylamin, α,ω-Polyetherdiaminen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder deren  
 50 Kondensaten mit einem Unterschub an Dihalogenalkanen wie Dichlorethan, mit Alkylenoxiden erhältlich  
 sind, vorzugsweise Triethanolamin, Tris(2-hydroxypropyl)amin, Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin,

f) hydroxyfunktionelle Polyamidamine, die durch Umsetzung von linearen oder verzweigten Polykonden-  
 saten aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, Diaminen und Polyaminen, die mindestens drei acylierbare  
 Aminogruppen enthalten, wie Diethylentriamin oder Triethylentetramin, und/oder Polyaminen mit minde-  
 55 stens zwei acylierbaren Aminogruppen und weiteren tertiären Aminogruppen, wie Bis-(3-aminopropyl)-  
 methylamin, und gegebenenfalls Caprolactam oder gegebenenfalls Polyetherdiolen oder Polyetherdiamin-  
 en, mit Alkylenoxiden erhältlich sind, wobei pro primäre und sekundäre Aminogruppe im Polykondensat  
 1-3 mol an Alkylenoxid eingesetzt wird.

- g) hydroxyfunktionelle Polyamidamine gemäß f), die an Stelle der Umsetzung mit Alkylenoxiden Hydroxyethyl-Endgruppen enthalten und durch Cokondensation mit Ethanolamin erhältlich sind,  
 h) Aminoalkohole der Formel



worin  
 $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  für Wasserstoff oder Methyl stehen, mit der Bedingung, daß immer ein Rest für Wasserstoff steht,  
 $\text{R}^8$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder einen Rest der Formel

$-(\text{CHR}^5-\text{CHR}^4-\text{O})_f-\text{H}$  oder  $-(\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_g-\text{NR}^1)_h-\text{R}^2$  stehen,

wobei  
 $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebene Bedeutung haben, und  
 $g$  Werte von 1 bis 6 annimmt,  
 $h$  für Null bis 4 steht,  
 $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  die oben angegebene Bedeutung haben,  
 $k, c$  und  $f$  Werte von 0 bis 20 annehmen,  
 $e$  Werte von 0 bis 3 annimmt und  
 $d$  Werte von 0 oder 1 annimmt.

Die Amine II) B) besitzen im allgemeinen bevorzugt ein mittleres Molgewicht unter 10 000 g/mol. Besonders bevorzugt sind solche mit einem mittleren Molgewicht unter 5000 g/mol, insbesondere unter 3000 g/mol.

Geeignete Amine II) C) sind beispielsweise die durch Umsetzung von Säuren oder Alkylierungsmitteln mit den Komponenten II) A) oder II) B) erhältlichen Amine, deren tertiäre Aminogruppen ganz oder zum Teil in Ammoniumgruppen umgewandelt wurden.

Für diese Umsetzung geeignete Säuren sind vorzugsweise Essigsäure, Ameisensäure und HCl, als Alkylierungsmittel kommen beispielsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylchloride und -bromide sowie Dialkylsulfate wie Dimethylsulfat oder Diethylsulfat in Frage.

Es handelt sich bei den unter III) genannten nicht modifizierten Polyisocyanaten E) um beliebige, durch Modifizierung einfacher bevorzugt (cyclo)aliphatischer Diisocyanate hergestellte Polyisocyanate mit Uretdion- und/oder Isocyanurat-, Urethan- und/oder Allophanat-, Biuret- oder Oxadiazinstruktur, wie sie beispielsweise in den DE-OS'en 1 670 666, 3 700 209 und 3 900 053 oder den EP-A'en 0 336 205 und 0 339 396 beispielhaft beschrieben sind. Geeignete Polyisocyanate E) sind auch estergruppenhaltige Polyisocyanate, z.B. die durch Umsetzung von Pentaerythritol- oder Trimethylolpropan-silylethern mit Isocyanatocapronsäurechlorid zugänglichen Tetrakis- bzw. Tris-Isocyanate (vgl. DE-A 3 743 782). Außerdem ist es auch möglich, Triisocyanate wie z.B. Tris-isocyanatodicyclohexylmethan zu verwenden.

Geeignete Diisocyanate zur Herstellung der nicht modifizierten Polyisocyanate E) sind grundsätzlich solche mit einem Molgewichtsbereich von 140 bis 400 mit (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie z.B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-1-methyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexyl-methan, oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

Bevorzugt handelt es sich bei den nicht modifizierten Polyisocyanaten E) um im wesentlichen aus trimerem 1,6-Diisocyanathexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und gegebenenfalls dimerem 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und den entsprechenden höheren Homologen bestehenden Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanatgemischen mit einem NCO-Gehalt von 19 bis 24 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden als Komponente E) die entsprechenden, weitgehend Uretdiongruppen-freien, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanate des genannten NCO-Gehaltes eingesetzt, wie sie durch an sich bekannte, katalytische Trimerisierung und unter Isocyanurat-Bildung von 1,6-Diisocyanatohexan oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan erhalten werden und die vorzugsweise eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 3,2 bis 4,2 aufweisen. Bevorzugte Komponenten E) sind auch die

durch Reaktion von 1,6-Diisocyanatohexan mit einem Unterschuß an Wasser in bekannter Weise erhaltenen, im wesentlichen Biuretgruppen aufweisenden trimeren Polyisocyanate mit einem NCO-Gehalt von 19 bis 24 Gew.-%.

- 5 Weiter geeignete, wenn auch nicht bevorzugte, Polyisocyanate E) sind aliphatische oder aromatische Diisocyanate wie Hexamethylen-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, Diphenylmethandiisocyanat und deren höhere Homologe mit Uretdion-, Isocyanurat, Allophanat-, Biuretgruppen usw.

- 10 Kohlenwasserstoffe G) sind solche mit 4 bis 30 C-Atomen, die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ein- oder mehrfach olefinisch ungesättigt sind und die mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe aufweisen. Unter reaktiven Gruppen sind Amino-, Hydroxy- und Carboxylgruppen zu verstehen. Beispielsweise seien folgende Kohlenwasserstoffe G) genannt:

- 15 Stearylalkohol, Stearylamin, Stearinsäure, Dodecanol, Hexanol, Undecanol, 2-Ethylhexanol, Hexadecylamin, Hexadecanol, Dehydroabietylalkohol, Behenylalkohol, Behensäure, Ölsäure, Linolsäure, Oleylalkohol, 7(8)-Hydroxy-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3(4)-en, Hexahydrophthalsäure, 11-Hydroxystearinsäure, 1-Hydroxy-undec-10-en.

- 15 Bei den unter V) genannten Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F) handelt es sich um ein- oder mehrwertige im statistischen Mittel 5 bis 70, vorzugsweise 6 bis 60 Ethylenoxideinheiten pro Molekül enthaltende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind.

- 20 Zur Herstellung der Polyalkylenoxidpolyetheralkohole F) können beliebige ein- oder mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 150 g/mol, wie sie beispielsweise auch gemäß EP-A 0 206 059 Verwendung finden, als Startermoleküle eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Startermoleküle monofunktionelle aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Methanol.

- 25 Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

- Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F) handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder um gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens eine Polyethersequenz aufweisen, die mindestens 5, im allgemeinen 5 bis 70, vorzugsweise 6 bis 60 und besonders bevorzugt 7 bis 20, Ethylenoxideinheiten besitzt, und deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 60 Mol-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Mol-%, aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

- 30 Bevorzugte Polyalkylenoxidpolyetheralkohole F) sind monofunktionelle, auf einem aliphatischen, 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkohol gestarteten Polyalkylenoxidpolyether, die im statistischen Mittel 6 bis 60 Ethylenoxideinheiten enthalten. Besonders bevorzugte Polyalkylenoxidpolyetheralkohole F) sind reine Polyethylenglykolmonomethyletheralkohole, die im statistischen Mittel 7 bis 20 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

- Geeignete estergruppenhaltige Polyalkylenoxidpolyether F) sind OH-terminierte Polyesterether, die durch Umsetzung von aliphatischen C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren oder deren Estern oder Säurechloriden mit Polyethern daraus, wobei pro OH-Äquivalent des Polyethers 0,8 bis 0,99 Äquivalente an Carboxyl-Gruppen oder deren Derivaten eingesetzt werden, erhältlich sind und ein mittleres Molgewicht unter 10 000 g/mol, vorzugsweise unter 3 000 g/mol aufweisen und Hydroxylendgruppen besitzen.

- 40 Für den Fall, daß die Amine bzw. Aminoalkohole II) A) bis II) C) Polyetherketten enthalten, kann auch eine Umsetzung von A) und/oder B) und/oder C) mit den Polyisocyanaten E) direkt zu wasserdispergierbaren Polyisocyanaten führen, so daß der Anteil an Komponente F) gegebenenfalls reduziert werden kann.

- 45 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische (I) können auch in Kombination mit externen ionischen oder nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Bd. XIV/1, Teil 1, Seite 190-208 Thieme-Verlag, Stuttgart (1961) oder in der US-PS 3 428 592 oder EP-A 0 013 112 beschrieben. Die Emulgatoren werden in einer die Dispergierbarkeit gewährleistenden Menge eingesetzt.

- 50 Falls zunächst Polyisocyanate E) mit Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F) umgesetzt werden, so kann diese Umsetzung in an sich bekannter Weise, unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von mindestens 2:1, im allgemeinen von 4:1 bis ca 1 000:1 erfolgen, wobei Polyether-modifizierte Polyisocyanate D), mit

- 55 - einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2, vorzugsweise von 2,0 bis 4,0,  
 - einem Gehalt an (cyclo)aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen von 12,0 bis 21,5 Gew.-% und  
 - einem Gehalt an innerhalb von Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten (berechnet als C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, Molekulargewicht = 44 g/mol) von 2 bis 20 Gew.-%, wobei die Polyetherketten im statisti-



schen Mittel 5 bis 70 Ethylenoxideinheiten aufweisen, erhalten werden.

Die Umsetzung der Komponenten A) und/oder B) und/oder C) mit den Komponenten E) und gegebenenfalls F) und gegebenenfalls G), wird in beliebiger Reihenfolge unter Ausschluß von Feuchtigkeit vorzugsweise ohne Lösungsmittel durchgeführt. Mit steigender Einsatzmenge an Alkohol-Komponente wird eine höhere Viskosität des Endproduktes erreicht, so daß in bestimmten nicht bevorzugten Fällen (wenn die Viskosität z.B. über 100 Pas ansteigt) ein Lösungsmittel zugesetzt werden kann, das vorzugsweise mit Wasser mischbar ist, aber gegenüber dem Polyisocyanat inert ist. Geeignete Lösungsmittel sind: Alkylether-acetate, Glykoldiester, Toluol, Carbonsäureester, Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid. Durch die Mitverwendung an sich bekannter Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan in Mengen von 10 bis 1 000 ppm bezogen auf die Reaktionskomponenten kann die Reaktion beschleunigt werden.

Die Reaktion wird im Temperaturbereich bis 130 °C, vorzugsweise im Bereich zwischen 10 °C und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen 20 °C und 80 °C, durchgeführt. Die Reaktion wird durch Titration des NCO-Gehaltes oder durch Messung der IR-Spektren und Auswertung der Carbonylbande bei ca. 2 100 cm<sup>-1</sup> verfolgt und ist beendet, wenn der Isocyanatgehalt nicht mehr als 0,1 Gew.-% oberhalb des Wertes liegt, der bei vorgegebener Stöchiometrie bei vollständigem Umsatz erreicht wird. In der Regel sind Reaktionszeiten von weniger als 24 Stunden ausreichend. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Synthese der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate.

In einer nicht bevorzugten Ausführungsform ist es auch möglich, die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische durch Mischen von

- 1) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),
  - 2) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten E) mit den unter I) genannten Aminen, wobei das Äquivalentverhältnis der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von I) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente II) 1:1 bis 1:1000 beträgt, erhalten werden,
  - und
  - 3) Polyisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten E) mit Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F), wobei das Äquivalentverhältnis der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente III) zu den eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente I) 1:1 bis 1:1000 beträgt, erhalten werden,
- herzustellen. Dabei sind die Anzahl der Aminäquivalent, der Polyethergehalt, der NCO-Gehalt und die NCO-Funktionalität durch entsprechende Einwaagen vom Fachmann so einzustellen, daß das erhaltene Gemisch die für die Wasserdispergierbarkeit erforderliche Zusammensetzung hat, wobei die bereits genannten Vorzugsbereiche gelten.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) sind technisch gut handhabbar und über Monate unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerstabil. Die hydrophobe Gruppen enthaltenden Polyisocyanate sind je nach Gehalt der hydrophoben Gruppen flüssig oder wachsartig.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) vorzugsweise ohne organische Lösungsmittel eingesetzt. Sie sind gegebenenfalls unter Zusatz von Säuren und/oder bei Temperaturen bis 100 °C in Wasser sehr leicht zu emulgieren. Der Wirkstoffgehalt der Emulsion kann bis zu 70 Gew.-% betragen. Es ist aber vorteilhafter, Emulsionen mit einem Wirkstoffgehalt von 1 bis 50 Gew.-% herzustellen, die dann vor der Dosierstelle gegebenenfalls weiter verdünnt werden können. Zur Emulgierung eignen sich die in der Technik üblichen Mischaggregate (Rührer, Mischer mit Rotor-Stator-Prinzip und z.B. Hochdruckemulgiermaschinen). Die bevorzugten Polyisocyanate sind selbstemulgierend, d.h. sie lassen sich nach Zugabe zur Wasserphase auch ohne Einwirkung hoher Scherkräfte leicht emulgieren. In der Regel reicht ein Statischer Mischer aus. Die erhaltenen Emulsionen besitzen eine bestimmte Verarbeitungszeit, die von der Struktur der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate, insbesondere von deren Gehalt an basischen N-Atomen abhängt. Die Verarbeitungszeit einer solchen wäßrigen Emulsion beträgt in der Regel bis zu etwa 24 Stunden. Die Verarbeitungszeit ist als die Zeit definiert, in der das Optimum der Trocken- und Naßfestwirkung bzw. der Leimungswirkung erreicht wird.

Zur Erleichterung der Einarbeitung in die wäßrige Phase kann es zweckmäßig sein, das erfindungsgemäß einzusetzende wasserdispergierbare Polyisocyanatgemisch in einem gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel gelöst einzusetzen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Essigsäureethylester, Ethylenglykol-diacetat, Propylenglykol-Diacetat, 2-Butanon, 1-Methoxypropyl-2-acetat, Toluol oder dergleichen Gemische. Der Anteil der Lösungsmittels in der Lösung des Polyisocyanats sollte höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt ist jedoch die erfindungsgemäße Verwendung lösungsmittelfreier, wasserdispergierbarer Polyisocyanatgemische.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten cellulosehaltigen Materialien sind z.B. Papier oder papierähnliche Materialien wie Pappe oder Karton. Die Ausrüstung erfolgt in an sich bekannter Weise.

Die für die Naßfest- und Trockenfestausrüstung bevorzugten Polyisocyanatgemische (I) besitzen eine NCO-Funktionalität größer 2 und enthalten nur einen geringen Anteil von vorzugsweise 0 bis 100 Milliäquivalenten pro 100 g Polyisocyanatgemisch (I) an hydrophoben Resten. Die für die Herstellung geleimter Papiere bevorzugten Polyisocyanatgemische (I) enthalten gegebenenfalls einen höheren Anteil von vorzugsweise 100 bis 250 Milliäquivalenten pro 100 g Polyisocyanatgemisch (I) an hydrophoben Resten und können auch eine NCO-Funktionalität unter 2 besitzen.

Polyisocyanatgemische (I), die tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten und nur einen sehr geringen Anteil von vorzugsweise < 10 Gew.-% an Polyethergruppen und keine hydrophobe Gruppen auf Basis der Komponente G) enthalten, sind vorzugsweise sowohl als Naßfest-, Trockenfest- und Leimungsmittel geeignet.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Trocken- und Naßfestausrüstung werden die wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische beispielsweise in der Masse eingesetzt, das heißt, sie werden der cellulosehaltigen Dispersion der Faserrohstoffe direkt zugesetzt. Dabei geht man so vor, daß man das Polyisocyanatgemisch bei einer Temperatur von 20 bis 80 °C in Wasser emulgiert und die dabei erhaltene Emulsion zu einer Suspension des Faserrohstoffs zugibt oder direkt in der Suspension der Faserstoffe dispergiert und aus dieser Suspension durch Entwässerung das Papier bildet, das anschließend getrocknet wird. Zur Emulgierung des Polyisocyanatgemischs ist es zweckmäßig, die 1- bis 4fache Menge an Wasser vorzulegen. Auch höhere Wassermengen sind möglich.

Beim Einsatz in der Oberfläche wird ein fertiges Rohpapier mit einer Emulsion des erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemischs in Wasser behandelt und anschließend getrocknet. Der Einsatz in der Leimpresse ist möglich. Dabei wird das in Wasser, wie bereits beschrieben, emulgierte Polyisocyanatgemisch auf die fertige Papierbahn übertragen. Der Trocken- und Naßfesteffekt wird bereits sofort nach der Trocknung erzielt. Der durch Oberflächenbehandlung erzielbare Naßfesteffekt übersteigt das Niveau, das mit den bisher bekannten Naßfestmitteln bei gleicher Dosierung an Wirksubstanz erreichbar ist, wesentlich.

Zur Erzielung des gewünschten Effekts ist es besonders bevorzugt, die wäßrige Emulsion der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische innerhalb von 60 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 15 Minuten zum Faserstoff zu dosieren. Um den optimalen Naßfesteffekt unter Praxisbedingungen zu erzielen, ist eine Dosierung des Polyisocyanats z.B. kurz vor dem Stoffauflauf der Papiermaschine besonders empfehlenswert. Zur Prüfung wird man im allgemeinen im Labor Papierblätter mit einem Flächengewicht von 50 bis 100 m<sup>2</sup>/g bilden.

In Wasser hydrolysieren die NCO-Gruppen der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische langsam unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu den entsprechenden Aminen, die mit noch vorhandenen NCO-Gruppen teilweise zu Harnstoff-Gruppen reagieren. Vorteilhafterweise treten jedoch keine Ausfällungen auf.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Produkte im pH-Bereich zwischen 4 und 10, vorzugsweise zwischen 5,5 und 9 in der Masse zum Faserstoff dosiert werden. Besonders bevorzugt ist die Anwendung im neutralen pH-Bereich (pH 6 bis 7,5).

In diesem pH-Bereich liegt ein Teil der tertiären Aminogruppen in protonierter Form vor. Es ist auch möglich, die Dispergierung unter Zusatz von Säure durchzuführen. Eine vom pH-Wert unabhängige kationische Ladung wird dann erhalten, wenn die durch Quaternierung der tertiären Aminogruppen erhaltenen Polyisocyanate eingesetzt werden. Eine Quaternierung ist aber für die meisten Anwendungen nicht erforderlich.

Die Einsatzmengen an erfindungsgemäß einzusetzendem Polyisocyanatgemisch (I) richten sich nach dem angestrebten Effekt. In der Regel sind Einsatzmengen von 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-%, Wirkstoff, bezogen auf trockenen Faserrohstoff ausreichend. Die Dosierung an Wirksubstanz, bezogen auf Faserrohstoff, entspricht der von bekannten Naßfestmitteln des Polyamidamin-Epichlorhydrin-Typs. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische ergeben gebrauchsfertige Papiere mit guter Naßfestigkeit sofort ab Maschine. Durch Lagerung des fertigen Papiers und/oder eine Nachkondensation kann eine Verstärkung der Naßfestwirkung erreicht werden. Generell ist aber bereits ab Maschine ein höheres Naßfestniveau erreichbar als bei konventionellen Naßfestmitteln. Auch die Trockenfestigkeit ist gegenüber konventionellen Naßfestmitteln verbessert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter den in der Papierindustrie üblichen Verarbeitungstemperaturen durchgeführt. Die Verarbeitungsdauer ist dabei von der Temperatur abhängig. Im Temperaturbereich von 20 bis 25 °C ist die Verarbeitungszeit relativ lang. Die Naßfestwirkung erreicht nach 6stündiger Lagerung der wäßrigen Emulsion noch ca. 70 % des Wertes bei sofortiger Anwendung der Emulsion. Bei höherer Temperatur, z.B. bei 50 °C, ist eine Verarbeitung innerhalb von 6 Stunden zu empfehlen. Die maximale Naßfestwirkung ist dagegen überraschenderweise kaum von der Kontaktzeit mit der Cellulose

abhängig. Papiere, die sofort und nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden nach Zusatz des wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemischs zum Papierfaserstoff gebildet wurden, zeigen jeweils das gleiche Naßfestniveau.

Durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten kann das Festigkeitsniveau des Papiers in der gewünschten Weise eingestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich nicht nur zur Herstellung von trockenfesten und wasserfesten Papieren, sondern auch zur Herstellung von öl- und benzinbeständigen Papieren.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) sind in Kombination mit anderen kationischen Hilfsmitteln, wie Retentionsmitteln, Fixierhilfsmitteln, Trockenfestmitteln und Naßfestmitteln, einsetzbar. Insbesondere durch Zusatz von handelsüblichen Retentionsmitteln vom Typ der kationischen Polykondensate und Polymerisate, z.B. der Polyamine, der Polyethylenimine, der Polyamidamine und der Polyacrylamide sowie der Dual-Systeme, bestehend aus kationischen oder kationischen und anionischen und gegebenenfalls partikulären Komponenten wie Kieselolen etc., kann die Fixierung von Füllstoffen noch verstärkt werden. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn an eine Anwendung im Laminatpapier-Bereich gedacht ist. Bevorzugte Retentionsmittel im Sinne der Erfindung sind kationische Polykondensate aus Polyaminen, vorzugsweise N-Methyl-bis(3-aminopropyl)amin, und Alkylendihalogeniden, vorzugsweise Dichlorethan. Es sei jedoch hervorgehoben, daß der gewünschte Naßfesteffekt auch ohne den Zusatz von besonderen Fixiermitteln zu erzielen ist. Die Festigkeit des Papiers kann insbesondere durch Kombination mit Polysacchariden wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Stärke, Galactomannanen oder deren kationischen Derivaten erhöht werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische gegebenenfalls mit den obengenannten kationischen Hilfsmitteln gemeinsam, d.h. gleichzeitig oder nacheinander, eingesetzt werden. Da viele der Hilfsmittel jedoch organisch gebundenes Halogen enthalten, ist eine Kombination mit AOX-freien und/oder AOX-armen Hilfsmitteln besonders bevorzugt, da die chlorfreie Papierherstellung vorrangiges Ziel ist.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanatgemische (I) sind mit üblichen optischen Aufhellern gut verträglich. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Produkte führen nicht zur Weißgraderniedrigung und beeinflussen die Saugfähigkeit des Papiers nicht. Außerdem läßt sich für die Anwendung im Hygienepapierbereich ein weicher Griff des Papiers erzeugen.

Weiterhin bewirken die Polykondensate eine Verstärkung der Leimungswirkung von Masseleimungsmitteln wie Reaktivleimungsmitteln, beispielsweise Alkylketendimer, Alkenylbernsteinsäureanhydrid, Dehydroabietylisocyanat.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu keiner AOX-Belastung von Papierfabrikationsabwässern. Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische sind die CSB-Werte (CSB = chemischer Sauerstoffbedarf) im Siebwasser der Papiermaschine wesentlich niedriger als bei nichtionischen Produkten. Im Vergleich zu Verfahren, die AOX-arme Produkte einsetzen, werden beim erfindungsgemäßen Verfahren mit wesentlich geringerer Konzentration an ionogenen Gruppen bei entsprechender NCO-Funktionalität die Anforderungen an die Naßfestigkeit erfüllt. Die Retention von Füllstoffen wird ebenfalls verbessert.

Im Gegensatz zu Polyamidamin-Epichlorhydrin-Naßfestmitteln ist auch beim Einsatz in der Oberfläche die maximale Naßfestigkeit erreichbar, die auch beim Masseinsatz erreicht wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Naßfestigkeit direkt ab Papiermaschine erreicht wird. Im Gegensatz zum Stand der Technik ist ein Nachreifen des Papiers oder eine Nachkondensation - wie z.B. bei Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harzen üblich - nicht erforderlich.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung geleimter Papiere werden die wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) beispielsweise in der Masse oder in der Oberfläche eingesetzt. Die Applikationsform entspricht damit der bei der Naßfest- und Trockenfestausrüstung beschriebenen Verfahrensweise. Man erhält eine gute Sofortleimung direkt nach Blattbildung, die sich durch eine Nachkondensation noch verstärken läßt, insbesondere ist die Leimungswirkung über die Dosierung gut abstuftbar.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentangaben auf Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

Herstellung der RohstoffePolyisocyanat (1)

87 g eines durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das im wesentlichen aus Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht und einen NCO-Gehalt von 21,4 %, einen Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan <0,3 % und eine Viskosität von 3 000 mPas (23 °C) aufweist (NCO-Funktionalität ca 4,0), wird mit 13 g eines auf 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol gestarteten Polyethers auf Basis von Ethylenoxid mit einem Zahlenmittel des Molgewichts von 350 g/mol und einer Hydroxylzahl von 160 mg KOH/g umgesetzt.

NCO-Gehalt:	17,20%
Viskosität (23 °C):	3 200 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 3,5.

Polyisocyanat (2)

150 g eines durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das im wesentlichen aus Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht und einen NCO-Gehalt von 21,4 %, einen Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan <0,3 % und eine Viskosität von 3 000 mPas (23 °C) aufweist (NCO-Funktionalität ca. 4), wird mit 35,4 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-poly-(oxyethylen)s mit einem Zahlenmittel des Molgewichts von 400 g/mol und einer Hydroxylzahl von 280 mg KOH/g umgesetzt.

NCO-Gehalt:	13,3 %
NCO-Funktionalität:	ca. 3,0.

Polyisocyanat (3)

201,9 g eines Gemisches aus dimerem und trimerem 1,6-Diisocyanatohexan, welches im wesentlichen aus einem Gemisch von Bis(6-isocyanatohexyl)-uretdion und Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat besteht (Viskosität (23 °C): 150 mPas. NCO-Gehalt: 21,6 %, NCO-Funktionalität: ca. 2,3 bis 2,5), wird mit 17,7 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypoly(oxyethylen)s mit einem Zahlenmittel des Molgewichts von 400 g/mol und einer Hydroxylzahl von 280 mg KOH/g umgesetzt.

NCO-Gehalt:	16,6%
NCO-Funktionalität:	ca. 2,3.

Polyisocyanat (4)

90 g eines Gemisches aus dimerem und trimerem 1,6-Diisocyanatohexan, welches im wesentlichen aus einem Gemisch von Bis(6-isocyanatohexyl)-uretdion und Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat besteht (Viskosität (23 °C): 150 mPas. NCO-Gehalt: 21,6 %, NCO-Funktionalität: ca. 2,3 bis 2,5), wird mit 10 g des zu Herstellung von Polyisocyanat (1) eingesetzten Polyethers umgesetzt.

NCO-Gehalt:	18,6%
Viskosität (23 °C):	540 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 2,2.

Polyisocyanat (5)

85 g eines im wesentlichen aus Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat bestehenden Polyisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 22,5%, und einer Viskosität von 800 mPas wird mit 15 g des zur Herstellung von Polyisocyanat (1) eingesetzten Polyethers umgesetzt.

NCO-Gehalt:	16,9%
Viskosität (23 °C):	1 560 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 3,2.

Polyisocyanat (6)

87 g eines Mischdimerisates aus 80 % 1,6-Diisocyanatohexan und 20 % 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan werden mit 13 g des zur Herstellung von Polyisocyanat (1) eingesetzten Polyethers umgesetzt.

NCO-Gehalt:	15,6%
Viskosität (23 °C):	950 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 2,2.

Polyisocyanat (7)

87 g eines Mischdimerisates aus 65 % 1,6-Diisocyanatohexan und 35 % 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan werden mit 13 g des zur Herstellung von Polyisocyanat (1) eingesetzten Polyethers umgesetzt.

NCO-Gehalt:	14,4%
Viskosität (23 °C):	5 900 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 2,2.

Polyisocyanat (8)

83 g eines durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das im wesentlichen aus Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht und einen NCO-Gehalt von 21,4 %, einen Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan <0,3 % und eine Viskosität von 3 000 mPas (23 °C) aufweist (NCO-Funktionalität ca 4,0), werden mit 17 g eines auf 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol gestarteten Polyethers auf Basis von Ethylenoxid mit einem Zahlenmittel des Molgewichts von 350 g/mol und einer Hydroxylzahl von 160 mg KOH/g umgesetzt.

NCO-Gehalt:	14,9 %
Viskosität (23 °C):	5 800 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 3,2.

Polyisocyanat (9)

90 g eines durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das im wesentlichen aus Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht und einen NCO-Gehalt von 21,4 %, einen Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan <0,3 % und eine Viskosität von 3 000 mPas (23 °C) aufweist (NCO-

Funktionalität ca. 4,0), werden mit 10 g eines auf Trimethylolpropan gestarteten Polyethers auf Basis von Ethylenoxid/Propylenoxid im Gewichtsverhältnis 85/25 mit einem Zahlenmittel des Molgewichts von ca. 180 g/mol, einer Hydroxylzahl von  $95 \pm 7$  mg KOH/g, einer mittleren OH-Funktionalität von 2 (Viskosität  $(25^\circ \text{C}) = 250$  mPas) umgesetzt.

NCO-Gehalt:	18,2 %
Viskosität $(23^\circ \text{C})$ :	7 524 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 3,7.

#### Polyisocyanat (10)

Das Polyisocyanat ist identisch mit dem zur Herstellung von Polyisocyanat (1) eingesetzten Trimerisat von 1,6-Diisocyanatohexan.

#### Herstellung der wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische

##### Beispiel 1

12 g 1,2-Bis(dimethylamino)-2-hydroxypropan (0,082 val OH) werden unter Rühren bei  $30^\circ \text{C}$  innerhalb von 30 Minuten zu 100 g Polyisocyanat (1) (0,41 val NCO) zugetropft. Dem Polyisocyanat wurden zu Beginn der Reaktion 0,5 Gew.-% Dibutyl-Zinn(II)-dilaurat zugesetzt. Man erwärmt auf  $40^\circ \text{C}$  und hält 12 Stunden bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen erhält man ein klares, farbloses Öl, das sich in Wasser durch leichtes Umrühren mit einem Spatel dispergieren läßt. Das Produkt besitzt folgende Eigenschaften:

NCO-Gehalt:	11,6%
Viskosität $(23^\circ \text{C})$ :	ca. 70 000 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 2,8.

##### Beispiele 2 bis 24

Die Beispiele 2 bis 24 wurden in Anlehnung an Beispiel 1 durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

##### Definition der Abkürzungen:

BDMAHP =	1,3-Bis(dimethylamino)-2-hydroxypropan
DMAEHE =	1-(2-Dimethylamino-ethoxy)-2-hydroxyethan
DBAHE =	Dibutylamino-hydroxyethan
DEAHE =	Diethylamino-hydroxyethan (= Diethylaminoethanol)
MDEA =	N-Methyl-diethanolamin
TEA6EO =	Triethanolamin + 6 mol EO
PEO350 =	Polyethylenglykolmonomethylether ( $M = 350$ g/mol)
TMAHP =	1-Trimethylammonium-3-hydroxypropan Methylsulfat
Ads400 =	Polyesteretherdiol aus 1,05 mol Polyethylenglykol 400 und 1,00 mol Adipinsäure
DMAAP =	1-Dimethylamino-3-amino-propan

Tabelle 1

Bel- spiel Nr.	Amth- Typ (I)	Isocyanat Typ	akt. H <sup>1)</sup> : NCO [val/ val]	Lösm. Iso- cyanat [g]	Einwaage NCO [val]	Einsetzung NCO [val]	Einwaage Amin (I) [g]	akt. H <sup>1)</sup> Amin [val]	Polyether Typ	Einwaage Polyether [g]	akt. H <sup>1)</sup> Polyether [val]	NCO exp. [%]	NCO-Funk- tionalität ber.	EO- Gehalt [%]	Gehalt tert-N [mVal/ 100g]
1	BDMHP	(1)	0,200	ohne	100	0,410	12,0	0,082	-	-	-	11,6	2,8	11,6	146,8
2	BDMHP	(1)	0,100	ohne	100	0,410	6,0	0,041	-	-	-	2)	3,1	12,3	77,5
3	BDMHP	(1)	0,400	ohne	81,8	0,335	19,6	0,134	-	-	-	2)	2,1	10,5	265,1
4	DBAHE	(1)	0,200	ohne	150	0,614	21,3	0,123	-	-	-	11,7	2,8	11,4	71,8
5	DEAHE	(1)	0,200	ohne	300	1,229	28,8	0,246	-	-	-	12,6	2,8	11,9	74,8
6	DMAEHE	(1)	0,200	ohne	150	0,614	16,4	0,123	-	-	-	12,1	2,8	11,7	73,9
7	MDEA	(1)	0,200	ohne	150	0,614	7,3	0,123	-	-	-	13,0	2,8	12,4	39,1
8	DEAHE	(2)	0,065	Aceton	185,3	0,587	4,4	0,038	-	-	-	8,3(12,2)	2,8	18,7	20,0
9	DBAHE	(3)	0,143	ohne	219,6	0,859	21,3	0,123	-	-	-	15,0	2,0	7,3	51,1
10	DBAHE	(4)	0,200	ohne	100	0,443	15,2	0,088	-	-	-	12,5	1,8	8,7	76,4
11	DBAHE	(5)	0,200	ohne	100	0,402	13,8	0,080	-	-	-	13,2	2,6	13,2	70,3
12	DEAHE	(1)	0,043	ohne	98	0,401	2,0	0,017	-	-	-	17,1	3,4	12,7	17,1
13	DMAAP	(1)	0,200	Aceton	100	0,410	8,36	0,082	-	-	-	6,8	2,8	12,0	75,7
14	DEAHE	(1)	0,110	ohne	95	0,389	5,0	0,043	-	-	-	11,8	3,1	12,4	42,7
15	TEA6EO	(1)	0,100	Aceton	100	0,410	5,6	0,041	-	-	-	9,1(14,3)	3,1	12,3	12,9
16	DEAHE	(8)	0,024	ohne	99	0,355	1,0	0,0086	-	-	-	14,4	3,1	16,8	8,6
17	BDMHP	(8)	0,024	ohne	99	0,355	1,25	0,0086	-	-	-	13,9	3,1	16,8	8,5
18	DEAHE	(1)	0,054	ohne	89	0,364	1,00	0,0086	Ads400	10,0	0,011	14,0	3,2	18,07	8,6
19	DEAHE	(9)	0,020	ohne	99	0,429	1,00	0,0086	-	-	-	17,6	3,6	9,90	8,6

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Amin- Typ (I)	Isocyanat- Typ	akt. H <sup>1)</sup> : NCO [val/ val]	Lösm.	Einwaage	Einsetzung	akt. H <sup>1)</sup> Amin (I)	Polyether Typ	Einwaage	akt. H <sup>1)</sup> Polyether	NCO n. Rikt. exp. [%]	NCO-Funk- tionalität ber.	EO- Gehalt [%]	Gehalt tert. N [mVal/ 100g]
					NCO [g]	NCO [val]	Amin (I) [g]							
20	TMAHP	(1)	0,05	ohne	97,6	0,400	4,6	0,020	-	-	15,7	3,3	12,88	19,6
21	DEAHE	(6)	0,021	ohne	109,3	0,406	1,00	0,0085	-	-	13,5	2,1	12,90	7,7
22	DEAHE	(7)	0,021	ohne	118,4	0,406	1,00	0,0085	-	-	12,8	2,1	12,87	7,1
23	DEAHE	(10)	0,103	ohne	86,13	0,439	1,00	0,0085	PEO350	12,87	16,0	3,5	12,87	8,5
24	DEAHE	(1)	0,021	ohne	99	0,406	1,00	0,0085	-	-	17,0	3,5	12,87	8,5

\* Wert in Klammern berechnet für 100 % Wirksubstanz

1) aktives H bezieht sich auf die im Amin bzw. Polyether vorhandenen gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen

2) nicht bestimmt

Anwendungsbispiele55 Anwendungsbeispiel I

Eine Mischung aus 80 % gebleichtem Kiefernulfat-Zellstoff und 20 % gebleichtem Birkensulfat-Zellstoff wird bei einer Stoffdichte von 2,5 % im Holländer auf einen Mahlgrad von 38\* Schopper-Riegler



gemahlen. Hiervon werden 100 g in ein Becherglas gegeben und mit Wasser auf 1000 ml verdünnt.

0,3 Gew.%, 0,6 Gew.% und 0,9 Gew.% Wirksubstanz, bezogen auf Faserstoff, der gemäß den Beispielen hergestellten Produkte werden nach vorheriger Dispergierung in Wasser (Emulsionen mit einem Gehalt von 20 Gew.-% Polyisocyanat) zur Zellstoff-Suspension gegeben.

5 Nach einer Rührzeit von 3 Minuten werden mit den Inhalten der Bechergläser auf einem Blattbildner (Rapid-Köthen-Gerät) Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 80 m<sup>2</sup>/g gebildet. Die Papierblätter werden bei 85 °C 8 Minuten im Vakuum bei 20 mm Hg getrocknet und im Trockenschrank noch 10 Minuten bei 110 °C nacherhitzt.

10 Aus jedem Papierblatt werden nach der Klimatisierung 5 Prüfstreifen von 1,5 cm Breite ausgeschnitten und 5 Minuten in destilliertes Wasser eingetaucht. Danach werden die nassen Streifen in einer Zugprüfmaschine sofort auf ihre Naßbruchlast geprüft.

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Anwendungs-beispiel Nr.	Isocyanat gemäß Bsp.	Fest-stoff [%]	Viskosität [mPas]	Naßbruchlast [N] bei Wirksubstanz-Einsatz von		
				0,3%	0,6%	0,9%
I-1	1	100	hochvisk.	9,6	16,0	18,9
I-2	2	100	38000	3,4	5,7	7,6
I-3	3	100	hochvisk.	1,7	2,9	3,9
I-4	4	100	7450	11,7	15,6	17,9
I-5	5	100	7450	5,8	9,1	10,8
I-6	6	100	11760	6,9	10,0	13,4
I-7	7	100	40760	13,1	15,4	17,8
I-8	12	100	3010	15,9	23,1	25,9
I-9	14	100	6130	11,7	18,4	24,3
I-10	19	100	8850	4,5	7,0	8,9
I-11	20	100	11230	8,0	19,4	23,5
I-12	23	100	4280	11,5	14,3	17,7

#### Anwendungsbeispiel II

Es wurden Papiere mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> ohne Naßfestmittel aus 80 % Nadelholz Zellstoff, 20 % Laubholz Zellstoff mit einem Mahlgrad von 35 °SR bei pH 7 hergestellt. Die Ausrüstung der Papiere erfolgte auf einer Labor-Leimpresse der Firma Mathis, Zürich, Schweiz, Typ HF. Als Flotte wurde eine Lösung oder Emulsion eingesetzt, die 0,3 %, 0,75 % und 1,2 % der wasserdispergierbaren Polyisocyanate enthielt.

Die Naßaufnahme des Papiers betrug 100 %. Die Papiere wurden bei 85 °C 8 Minuten getrocknet. Ein Teil der Papiere wurde zusätzlich bei 110 °C 10 Minuten kondensiert; zum Vergleich wurde ein bekanntes Polyamidamin-Harz und das nichtionische Polyisocyanat (1) mitgeprüft. An den Papierblättern wurde analog Anwendungsbeispiel I die Naßbruchlast gemessen.

Die Ergebnisse zeigen überraschend, daß das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Papier unkondensiert bereits eine wesentlich höhere Naßfestigkeit ergibt als bei Verwendung des handelsüblichen Polyamidamin-Harzes und mit Nachkondensation dem Polyamidamin-Harz weit überlegen ist.

50 Darüber hinaus zeigt das Beispiel den positiven Effekt der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisocyanate gegenüber dem nichtionischen Polyisocyanat (1).

Tabelle 3

5	Einsatz in der Oberfläche (Leimpresse)							
	Beispiel Nr.	Produkt	Naßbruchlast [N] unkondensiert bei Wirkstoffmenge		iM Papier	Naßbruchlast [N] kondensiert bei Wirkstoffmenge iM Papier		
			0,3%	0,75%		0,3%	0,75%	1,2%
10	II-1	Polyamidaminharz (gemäß Beispiel 3a der US-PS 48 57 586)	2,9	5,7	4,2	7,8	11,1	13,0
15	II-2	Polyisocyanat (1)	5,3	5,8	7,4	14,0	15,7	21,7
	II-3	gem. Bsp. 12	8,2	10,9	13,6	15,8	20,0	24,0
	II-4	gem. Bsp. 24	7,0	10,8	12,8	13,5	19,9	22,5

Anwendungsbeispiel III

20 Analog zu Anwendungsbeispiel I wurden zunächst Papierblätter unter Einsatz der Naßfestmittel in Masse hergestellt. Die Papiere wurden bei 85°C 8 Minuten getrocknet. Ein Teil der Papiere wurde zusätzlich bei 110°C 10 Minuten kondensiert. Zum Vergleich wurde ein bekanntes Polyamid-Harz und das nichtionische Polyisocyanat (1) mitgeprüft. An den Papierblättern wurde analog Anwendungsbeispiel I die

25 Naßbruchlast gemessen.  
Die Ergebnisse zeigen überraschend, daß das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Papier auch im unkondensierten Zustand bereits eine wesentlich höhere Naßfestigkeit ergibt als das bei Verwendung des bekannten Polyamidamin-Harzes und des nichtionischen Polyisocyanats (1) erhaltene Papier. Mit Nachkondensation werden die Werte des Polyamidamin-Harzes erreicht. Darüber hinaus

30 ergeben die erfindungsgemäßen Polyisocyanate gegenüber dem nichtionischen Polyisocyanat (1) wesentlich höhere Naßfestwerte auch mit Nachkondensation.

Tabelle 4

35	Einsatz in Masse							
	Beispiel Nr.	Produkt	Naßbruchlast [N] unkondensiert bei Wirkstoff in Papier			Naßbruchlast [N] kondensiert bei Wirkstoff in Papier		
			0,3%	0,75%	1,2%	0,3%	0,75%	1,2%
40	III-1	Polyamidaminharz (gemäß Beispiel 3a der US-PS 48 57 586)	4,0	8,4	10,1	9,5	14,9	17,5
45	III-2	Polyisocyanat (1)	2,6	4,2	4,7	4,0	6,5	7,3
	III-3	gem. Bsp. 12	4,6	9,9	12,3	6,6	12,8	15,8
	III-4	gem. Bsp. 24	6,6	10,0	12,6	9,5	13,9	18,7

Anwendungsbeispiel IV

50 Analog Anwendungsbeispiel I wurden Papierblätter mit Einsatzmengen von 0,45 % bzw. 0,9 % Wirkstoff, bezogen auf atro Zellstoff gebildet. Gegenüber dem Anwendungsbeispiel I wurden jedoch folgende Änderungen vorgenommen:

- 55 a) Das in Wasser emulgierte Polyisocyanat (Konzentration 2 %) wurde erst nach einer bestimmten Verweilzeit zur Zellstoffsuspension gegeben und dann sofort das Papierblatt gebildet.  
b) In einer weiteren Serie wurde das Polyisocyanat als wäßrige Emulsion (Konzentration 2 %) sofort zur Zellstoff-Suspension gegeben, wobei die Blattbildung erst nach einer bestimmten Kontaktzeit mit der Zellulose erfolgte.

Tabelle 5: Einfluß der Standzeit in Wasser und Einfluß der Kontaktzeit mit Cellulose

Beispiel	Produkt	Naßbruchlast [N] bei Kontaktzeit mit Zellstoff [Minuten] [Serie b)]				Naßbruchlast [N] bei Standzeit in Wasser [Minuten] [Serie a)]			
		1	5	15	120	0	60	120	360
	Einsatz: 0,45 % Wirkstoff								
IV-1	Polyamidamin-Harz <sup>*)</sup>	11,3	11,7	13,6	11,7	11,7	11,9	12,2	13,2
IV-2	Polyisocyanat (1)	3,7	5,4	6,6	5,4	5,4	5,3	5,5	4,7
IV-3	gemäß Beispiel 24	11,1	10,7	11,2	10,7	10,7	11,8	11,8	7,1
	Einsatz: 0,9 % Wirkstoff								
IV-4	Polyamidamin-Harz <sup>*)</sup>	15,0	16,5	16,2	16,5	16,5	17,4	17,9	16,6
IV-5	Polyisocyanat (1)	5,3	7,0	9,5	7,0	7,0	7,6	6,9	6,8
IV-6	gemäß Beispiel 24	13,1	13,8	12,5	13,8	13,8	14,8	15,5	8,5

<sup>\*)</sup> gemäß Beispiel 3a der US-PS 4 857 586

#### Beispiel 25

94,25 Teile eines durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das im wesentlichen aus Tris(6-isocyanato-hexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht und einen NCO-Gehalt von 21,9 %, einen Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan <0,3 % und eine Viskosität von 3 000 mPas (23 °C) aufweist (NCO-Funktionalität ca. 4,0), wird mit 5,75 Teilen N,N-Diethylaminoethanol (DEAHE) umgesetzt. Die Mischung wird unter Feuchtigkeitsausschluß 6 Stunden bei 60 °C gerührt.

NCO-Gehalt:	18,66%
Viskosität (23 °C):	5 310 mPas

#### Beispiel 26 bis 29

Die Beispiele 26 bis 29 wurden in Anlehnung an Beispiel 25 durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen für die Beispiele 25 bis 29 sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Besp. Nr.	Lösungsmittel	Isoc. [g]	Isoc. [mol]	DEAHE [g]	DEAHE [mol]	NCO n. Rkt. exp. [%]	NCO Gehalt n. Rkt. ber. [%]
25	ohne	94,25	0,4914	5,75	0,0491	18,7	18,6
26	ohne	89,13	0,4647	10,87	0,0929	15,5	15,6
27	ohne	84,53	0,4407	15,47	0,1332	13,9	13
28	ohne	96,95	0,5055	3,05	0,026	20,3	20,1
29	Aceton	89,1	0,465	21,3	0,0929	6,5	14,1 <sup>*5,0</sup>

\*berechnet für 100% Wirksubstanz

**Beispiel 30**

25 Teile des Polyisocyanats aus Beispiel 26 werden mit 2,9 Teilen Dimethylsulfat in 25 Teilen Aceton umgesetzt. Es wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

20

Gehalt der Lösung:	47 %
NCO-Gehalt:	7,3% Lösung
Viskosität (23 °C):	12 330 mPas (100 %)

25

**Beispiel 31**

85,0 Teile eines durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das im wesentlichen aus Tris(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht und einen NCO-Gehalt von 21,9 %, einen Gehalt an monomeres 1,6-Diisocyanatohexan <0,3 % und eine Viskosität von 3 000 mPas (23 °C) aufweist (NCO-Funktionalität ca. 4,0), werden mit 15,0 Teilen N,N-Diethylaminoethanol und 10 Teilen N-Methylsterylamin umgesetzt.

Die Mischung wird unter Feuchtigkeitsausschluß 6 Stunden bei 60 °C gerührt.

35

NCO-Gehalt:	11,0% (ber.: 10,9 %)
Viskosität (23 °C):	22 380 mPas

40

**Beispiel 32**

100 Teile eines gemäß Beispiels 2 der DE-A 3 743 782 durch Reaktion von Tetrakis-(trimethylsilyloxymethyl)-methan mit 5-Isocyanatocapronsäurechlorid im Molverhältnis 1:4 erhaltenen estergruppenhaltigen Polyisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 23,7 % und einer Viskosität von 252 mPas (23 °C) (NCO-Funktionalität 4,0) wird mit 16,5 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol umgesetzt. Das Isocyanat wird dazu 6 Stunden bei 60 °C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt.

50

NCO-Gehalt:	14,6%
Viskosität (23 °C):	1 290 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 3,0

**Beispiel 33**

100 Teile eines gemäß Beispiels 2 der DE-A 3 743 782 durch Reaktion von Tetrakis-(trimethylsilyloxymethyl)-methan mit 5-Isocyanatocapronsäurechlorid im Molverhältnis 1:4 erhaltenen ester-

# EP 0 582 166 A1

gruppenhaltigen Polyisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 23,7 % und einer Viskosität von 252 mPas (23 °C) (NCO-Funktionalität 4,0) wird mit 33,0 Teilen N,N-Dimethylaminoethanol umgesetzt. Das Isocyanat wird dazu 6 Stunden bei 60 °C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt.

NCO-Gehalt:	8,4%
Viskosität (23 °C):	4 180 mPas
NCO-Funktionalität:	ca. 2,0

## Beispiel 34

78 Teile des Polyisocyanats aus Beispiel 33 werden mit 11,8 Teilen Dimethylsulfat in 89,8 Teilen 1,2-Diacetoxypropan umgesetzt. Es wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Gehalt der Lösung:	50 %
NCO-Gehalt:	3,65 % (Lösung)
NCO-Funktionalität:	ca. 2,0

## Anwendungsbeispiel V: Verwendung als Naßfestmittel für Papier

Eine Mischung aus 80 % gebleichtem Kiefernulfat-Zellstoff und 20 % gebleichtem Birkensulfat-Zellstoff wird bei einer Stoffdichte von 2,5 % im Holländer auf einen Mahlgrad von 38° Schopper-Riegler gemahlen. Hiervon werden 100 g in ein Becherglas gegeben und mit Wasser auf 1 000 ml verdünnt.

Die vorgegebene Menge der Polyisocyanate (Wirksubstanz bezogen auf Faserstoff) werden nach vorheriger Dispergierung in Wasser bzw. in schwach saurer Lösung (pH 4) (Emulsionen mit einem Gehalt von 10 Gew.-% Polyisocyanat) zur Zellstoff-Suspension gegeben.

Nach einer Rührzeit von 3 Minuten werden mit den Inhalten der Bechergläser auf einem Blattbildner (Rapid-Köthen-Gerät) Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 80 m<sup>2</sup>/g gebildet. Die Papierblätter werden bei 85 °C 8 Minuten im Vakuum bei 20 mm Hg getrocknet und im Trockenschrank noch 10 Minuten bei 110 °C nacherhitzt.

Aus jedem Papierblatt werden nach der Klimatisierung 5 Prüfstreifen von 1,5 cm Breite ausgeschnitten und 5 Minuten in destilliertes Wasser eingetaucht. Danach werden die nassen Streifen in einer Zugprüfmaschine sofort auf ihre Naßbruchlast geprüft.

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7a

Naßbruchlasten bei Einsatz in Masse, nach Kondensation bei 110 °C (10 Minuten)					
Beisp. Nr.	Feststoff [%]	Visko. [mPas]	Naßbruchlast [N] bei einem Wirkstoff-Einsatz von		
			0,3%	0,6%	0,9%
25	100	5310	8,6	13,1	15,7
26	100	11800	9,9	15,3	18,2
27	100	14530	8,4	13,6	15,9
28	100	4570	5,2	7,9	9,2
29	35,3	n. best.	13,6	19,6	22,7
30	100	12330	12,8	22,1	22,6
31	100	22380	9,3	14,0	17,1

Tabelle 7b

Beisp. Nr.	Feststoff [%]	Visko. [mPas]	Naßbruchlast [N] bei einem Wirkstoff-Einsatz von		
			0,4%	0,8%	1,2%
32	100	1290	14,5	22,7	24,0
33	100	4180	8,1	7,7	8,4
34	50	n.best.	4,5	6,7	10,1

#### Anwendungsbeispiel VI: Verwendung als Masseleimungsmittel für Papier

- Einem 0,35 %igen wäßrigen Stoffgemisch aus 50 Teilen gebleichtem Nadelholz Zellstoff, 50 Teilen gebleichtem Laubholz Zellstoff, das 25 % Calciumcarbonat bezogen auf Faserstoff enthalten, wird unter Rühren die vorgegebene Menge an Wirkstoff Polyisocyanat zugegeben. Das Polyisocyanat wird zuvor in der oben beschriebenen Weise in Wasser emulgiert. Das Stoffsystem hat einen pH-Wert von 7 bis 7,5.
- Nach einer kurzen Verweilzeit (10 bis 20 Sekunden) wird auf einem Laborblattbildner ein Papierblatt gebildet. Dieses wird zwischen Filzen abgepreßt und danach 10 Minuten bei 90 °C im Trockenzylinder getrocknet. Es werden Papierblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> erhalten.
- Die Wirkung wird mit Hilfe des Cobb-Tests geprüft: Nach DIN 53132 wird die einseitige Wasseraufnahme eines Papiers bei 60 Sekunden Prüfzeit zur Beurteilung der Leimungswirkung herangezogen.
- Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8

Einsatz in der Masseleimung							
Polyiso-cyanat gem. Beispiel	Cobb <sub>60</sub> -Wert der Probe bei einem Wirkstoff-Einsatz von						
	0,3 %	0,5 %	0,6 %	0,9 %	1,0 %	1,2 %	2,0 %
26	>80		78,4	23,4		24,4	
29	>80		30,4	21,8		20,8	
30	>80		>80	37,0		27,8	
31		>100			36		21,4
32			46				
33			24,5				

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von trockenfest und naßfest ausgerüstetem und/oder geleimtem cellulosehaltigem Material, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material mit einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (I), das tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen, enthält, behandelt wird.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material mit einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (I), das tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen, gegebenenfalls Polyether-Einheiten und/oder gegebenenfalls hydrophobe Gruppen enthält, behandelt wird.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material mit einem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (I), das tertiäre Amino- und/oder Ammoniumgruppen und Polyether-Einheiten enthält, behandelt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) mit
  - α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10 bis 700 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch,
  - β) einer mittleren NCO-Funktionalität von  $\geq 1,0$ ,
  - γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei die Polyethylenoxiddkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 3 500, bevorzugt 100 bis 1000, besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,
  - δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 50 bis 5000 Milliäquivalenten pro 100 g Gemischund
  - ε) einem Gehalt an hydrophoben Resten von 0-250 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) mit
  - α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10 bis 300 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch,
  - β) einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,0 bis 5,
  - γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei die Polyethylenoxiddkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 3 500, bevorzugt 100 bis 1 000, besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,
  - δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 50 bis 3500 Milliäquivalenten pro 100 g Gemischund
  - ε) einen Gehalt an hydrophoben Resten von 0-100 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch, eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I) mit
  - α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 47 bis 595 Milliäquivalente, bezogen auf 100 g Gemisch,
  - β) einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 4,2,
  - γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 7 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei die Polyethylenoxiddkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 3500, bevorzugt 100 bis 1000 besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,und
  - δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 1 bis 500 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische mit
  - α) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 238 bis 476 Milliäquivalenten, bezogen auf 100 g Gemisch,
  - β) einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,2,
  - γ) einem Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten von 7 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, wobei die Polyethylenoxiddkette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 600 g/mol hat,und
  - δ) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 5 bis 300 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch eingesetzt werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I), die erhältlich sind durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von
  - II) (cyclo)aliphatischen, gegebenenfalls Ether-, Ester- oder Amidgruppen enthaltenden Aminen, die mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten und die mindestens eine tertiäre Aminogruppe und/oder Ammoniumgruppe enthalten, oder deren Gemischenmit
  - III) nicht modifizierten Polyisocyanaten E),und gegebenenfalls mit

IV) C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffen G), die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt sind mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten und gegebenenfalls mit

V) gegebenenfalls Estergruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F), wobei das Äquivalentverhältnis von eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente III) zu der Summe der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponenten II), IV) und V) mindestens 0,1:1 bis ca 1000:1, vorzugsweise 4:1 bis 1000:1, beträgt, eingesetzt werden.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserdispergierbare Polyisocyanatgemische (I), die erhältlich sind durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von

II) (cyclo)aliphatischen, gegebenenfalls Ether-, Ester- oder Amidgruppen enthaltenden Aminen, die mindestens eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten und die mindestens eine tertiäre Aminogruppe und/oder Ammoniumgruppe enthalten, oder deren Gemischen

mit

III) nicht modifizierten Polyisocyanaten E)

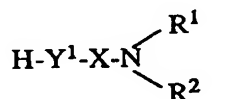
und mit

V) gegebenenfalls Estergruppen enthaltenden Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen F), wobei das Äquivalentverhältnis von eingesetzten NCO-Gruppen der Komponente III) zu der Summe der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponenten II) und V) mindestens 2:1, vorzugsweise 4:1 bis ca 1 000:1, beträgt, eingesetzt werden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wasserdispergierbare Polyisocyanate (I), die erhältlich sind durch Umsetzung in beliebiger Reihenfolge von

II)

A) Aminen, die eine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe enthalten, der Formel A 1)



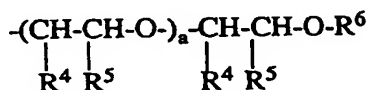
in der

Y<sup>1</sup> für -O-, -NH- oder NR<sup>3</sup>- steht, wobei R<sup>3</sup> für Methyl oder Ethyl steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

a) unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen,

b) für einen Rest der Formel



stehen

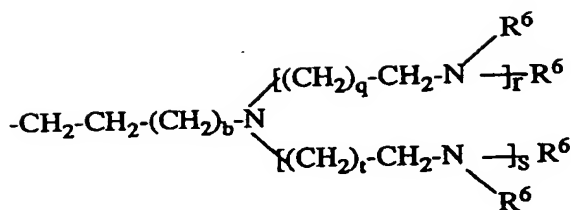
wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen, mit der Bedingung, daß immer einer der Reste für Wasserstoff steht,

R<sup>6</sup> für Methyl oder Ethyl steht und

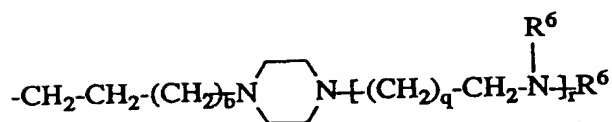
a Werte von 0 bis 10 annimmt oder

c) für einen durch eine oder mehrere tertiäre Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen substituierten C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest der Formeln





oder

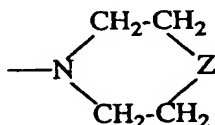


wobei

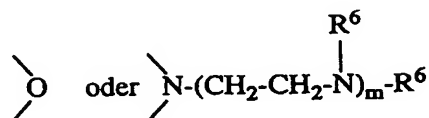
- b Werte von 0 bis 2 annimmt,  
q und t unabhängig voneinander Werte von 1 oder 2 annehmen,  
r und s unabhängig voneinander Werte von 0 bis 3 annehmen und  
R<sup>6</sup> die obengenannte Bedeutung hat,

stehen, oder

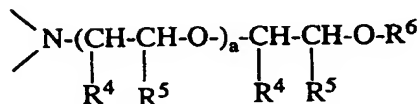
d) gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring der Formel



bilden, wobei  
Z für



oder

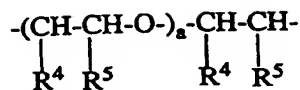


steht, wobei

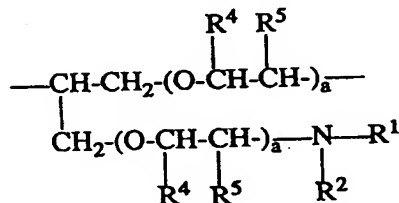
m Werte von 0 bis 2 annimmt und

a, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die obengenannte Bedeutung haben,

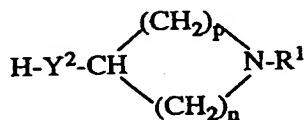
X für C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub> bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylen, einen Rest der Formel



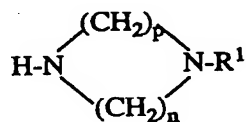
wobei  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $a$  die obengenannte Bedeutung haben,  
oder einen Rest der Formel



in der  
 $a$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die obengenannte Bedeutung haben,  
oder  
A 2) der Formel



worin  
 $\text{Y}^2$  für -O-, -NH- oder  $\text{NR}^3$ - steht, wobei  $\text{R}^3$  die obengenannte Bedeutung hat,  
 $n$  und  $p$  unabhängig voneinander Werte von 1 oder 2 annehmen  
und  $\text{R}^1$  die obengenannte Bedeutung hat  
oder  
A 3) der Formel



wobei  $n$ ,  $p$  und  $\text{R}^1$  die obengenannte Bedeutung haben  
oder  
A 4) der Formel



10

n, p,  $R^1$  und  $R^2$  die obengenannte Bedeutung haben,  
oder

15

oder

oder

20

mit

113

25

- gegebenenfalls mit

30

eingesetzt werden.

35

a) einem Gehalt an Isocyanatgruppen von 10 bis 700, vorzugsweise 10 bis 300 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch,

40

die Polyethylenoxidskette ein mittleres Molgewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 3 500, bevorzugt 100 bis 1 000, besonders bevorzugt 100 bis 600 g/mol hat,

45

und

ε) einem Gehalt an hydrophoben Resten von 1 bis 250 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch.

## 50

β) einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 4,2, vorzugsweise 2,0 bis 4,2,

55

und

a) einem Gehalt an tertiären Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen von 1 bis 500, vorzugsweise 5 bis 300 Milliäquivalenten pro 100 g Gemisch,

sowie deren Protonierungs- und/oder Quaternierungsprodukte und die aus ihnen hergestellten wäßrigen Dispersionen und Zubereitungen.

5 13. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den cellulosehaltigen Materialien um Papier oder papierähnliche Materialien handelt.

10 14. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material, das als Dispersion der Faserrohstoffe vorliegt, in der Masse behandelt wird, indem die wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische (I) der cellulosehaltigen Faserrohstoffdispersion als wäßrige Emulsion oder direkt zugesetzt werden.

15 15. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das cellulosehaltige Material, das in Form eines fertigen Rohpapiers vorliegt, in der Oberfläche mit dem wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemisch (I) behandelt wird.

16. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,001 bis 50 Gew.-% wasserdispergierbares Polyisocyanatgemisch (I) bezogen auf trockenen, cellulosehaltigen Faserrohstoff eingesetzt werden.

20 17. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserdispergierbaren Polyisocyanatgemische im Gemisch mit Reaktivleimungsmitteln, vorzugsweise mit Alkylketendimer, oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid und/oder konventionellen Retentions- oder Naßfestmitteln eingesetzt werden.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 1916

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,X	EP-A-0 207 414 (BAYER AG) * das ganze Dokument * ---	1-3, 13, 15, 16	D21H17/08 D21H17/07 D21H17/53 D21H21/18 D21H21/20
X	US-A-3 589 978 (KAMAL ET AL.) * das ganze Dokument * ---	1-3, 13, 14, 16	
A	US-A-4 505 778 (ROBERTSON) * das ganze Dokument * ---	1, 13-16	
A,D	EP-A-0 074 544 (HERCULES INCORPORATED) * das ganze Dokument * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort		Prüfer	
DEN HAAG		SONGY, O	
Abgeschlossen der Recherche			
22. Oktober 1993			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			